

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/026268 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008729

(22) Internationales Anmeldedatum:
7. August 2003 (07.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 38 090.2 21. August 2002 (21.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ECKART GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kaiserstrasse 30, 90763 Fürth (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAUPP, Günter [DE/DE]; Am Schönbühl 24, 91284 Neuhaus (DE). SCHUSTER, Thomas [DE/DE]; Frankenstrasse 9, 91207 Lauf (DE). KREMITZL, Hans-Jörg [DE/DE]; Blumenstrasse 37, 90542 Eckental (DE). SOMMER, Günter [DE/DE]; Martin-Behaim-Strasse 6, 91217 Hersbruck (DE).

(74) Anwälte: SCHNECK, Herbert usw.; Königstrasse 2, 90402 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PIGMENT, PIGMENTED COSMETIC PREPARATION AND METHOD FOR PRODUCTION OF A PIGMENT

(54) Bezeichnung: PIGMENT UND PIGMENTIERTES KOSMETISCHES PRÄPARAT SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES PIGMENTS

(57) Abstract: The invention relates to a metal pigment for a cosmetic preparation such as lipstick, nail varnish, eye shadow, hair dye, liquid mascara, powder, eyeliner, rouge, skin/haircare agents, perfume, eau de toilette, lotions or similar, whereby a metallic substrate comprises a substrate-enclosing layer with a barrier effect against sweat and saliva, which prevents a direct contact between skin and metallic substrate and which is produced by a sol/gel method.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Metallpigment für ein kosmetisches Präparat, wie Lippenstift, Nagellack, Lidschatten, Haarfärbemittel, Mascara-Flüssigkeit, Puder, Eyeliner, Rouge, Haut-/Haarpflegemittel, Parfum, Eau de Toilette, Lotions oder dergleichen, ist vorgesehen, dass ein metallisches Substrat eine im Sol-Gel-Verfahren hergestellte, eine Barrierewirkung gegenüber Schweiß und Speichel aufweisende, einen direkten Kontakt zwischen Haut und metallischem Substrat unterbindende, das Substrat umschliessende Schicht aufweist.

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/026268 A2

Pigment und pigmentiertes kosmetisches Präparat sowie Verfahren zur Herstellung des Pigments

Die Erfindung richtet sich auf ein Pigment für ein Kosmetikum, wie

5 Lippenstift, Nagellack, Lidschatten, Haarfärbemittel, Mascara-Flüssigkeit, Selbstbräunungsflüssigkeit oder dergleichen und auf ein kosmetisches Präparat enthaltend ein derartiges Pigment.

Kosmetika der in Betracht stehenden Art, wie zum Beispiel lose oder ge-

10 presste Puder, Lidschatten, Lippenstifte, Eyeliner, Nagellacke, Rouges, Mascaras und dergleichen setzen sich zusammen aus einem Trägermaterial oder einer Basisformulierung sowie farb- und effektgebenden Mitteln verschiedener Art mit dem Ziel, auf Haut, Lippen oder Haaren einen bestimmten Farbeffekt zu erzielen.

15 Diese farb- und effektgebenden Mittel können Farbstoffe, verlackte organische Farbstoffe, anorganische oder organische Pigmente oder Effektpigmente sein, wobei insbesondere bei Effektpigmenten der Wunsch im Vordergrund steht, je nach dem Betrachtungswinkel des aufgetragenen Präparats einen unterschiedlichen Farbeindruck oder Helligkeitseindruck zu erzielen. Hierfür wurden im kosmetischen Bereich herkömmlicherweise insbesondere Perlglanzpigmente eingesetzt.

20

Perlglanzpigmente basieren auf plättchenförmigen Glimmerpartikeln als

25 Substrat, die mit Metalloxiden, in erster Linie mit Titandioxid oder Eisenoxid beschichtet sind. Derartige Pigmente auf der Basis von Titanoxid sind jedoch aufgrund ihrer Zusammensetzung relativ transparent und zeigen in der Regel lediglich im sogenannten „Glanzwinkel“ einen Farbeindruck, während auf Eisenoxid basierende Pigmente zwar deckender wirken, hier

- 2 -

jedoch der winkelabhängige Farb- beziehungsweise Helligkeitseindruck in den Hintergrund gedrängt wird. Der Vorteil dieser Pigmente liegt in der hohen chemischen und thermischen Stabilität, die negative Einflüsse auf beispielsweise ein Bindemittel nahezu ausschließen, sowie in ihrer guten

5 Hautverträglichkeit.

Soweit für kosmetische Zwecke bisher Metalleffektpigmente eingesetzt wurden, haben diese zwar den Vorteil, dass sie deckend, farbstark und hochbrillant sind, insbesondere weisen sie aber den Nachteil auf, dass sie

10 den gesundheitlichen Anforderungen nicht gerecht werden, wobei vor allem zu berücksichtigen ist, dass Metall-Ionen aus dem Metall-Bestandteil, wie zum Beispiel Kupfer- oder Zink-Ionen, in das Trägermedium abgegeben werden und unerwünschte Effekte, wie Gelierung von Bindemitteln und Farbveränderungen, bewirken. Im applizierten Zustand kann es zu

15 Kontakten mit Schweiß oder Speichel kommen, das heißt mit sauren oder basischen Medien, was ebenfalls eine verstärkte Freisetzung von Ionen bedingen kann, die nicht nur die Trägersubstanz beeinflussen, sondern unter Umständen auch unmittelbar zu gesundheitlichen Schäden, wie Hautirritationen, führen können.

20 Aus DE 44 37 753 A1 ist ein auch für kosmetische Zwecke einsetzbares Glanzpigment bekannt, welches aus mindestens fünf Schichten besteht und dementsprechend aufwändig in der Herstellung ist.

25 Die DE 198 36 810 A1 beschreibt Metallpigmente, die in einem wässrigen Medium beschichtet werden, was mit den nachstehend beschriebenen Nachteilen verbunden ist.

30

DE 101 14 445 A1 und DE 101 14 446 A1 beschreiben Eisenpigmente, die für kosmetische Anwendungen nicht zugelassen sind. Dies gilt entsprechend für das Eisenpigment gemäß EP 0 673 980 A2, welches bei erhöhter Temperatur in einer Sauerstoffatmosphäre behandelt wird.

5

US 6,398,861 B1 beschreibt eine Metallpigment-Zusammensetzung, nicht ein Metallpigment als solches. Es wird auf ein wässriges System hingewiesen sowie der Einsatz von Tensiden erwähnt, die für die im Folgenden beschriebene erfindungsgemäße Lösung völlig ungeeignet sind.

10

Hiervon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Pigment der eingangs genannten Art so auszugestalten, dass es den hygienischen und gesundheitlichen Anforderungen besser gerecht wird als herkömmlicherweise im kosmetischen Bereich eingesetzte Pigmente.

15

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein metallisches Substrat eine im Sol-Gel-Verfahren hergestellte, eine Barrierewirkung gegenüber Schweiß und Speichel aufweisende, einen direkten Kontakt zwischen Haut und metallischem Substrat unterbindende, das Substrat umschließende Schicht aufweist.

20

Das erfindungsgemäß vorgesehene Sol-Gel-Verfahren beeinflusst wesentlich die Eigenschaft der das Substrat umkapselnden Schicht. Bei einem solchen Sol-Gel-Verfahren wird in organischer Lösung bzw. Suspension aus geeigneten monomeren Metalloxyd-Vorstufen, z. B. Alkoxysilane, unter Verwendung geeigneter Katalysatoren eine Barrierschicht um das metallische Substrat herum aufgebaut. Dieses Verfahren bietet gegenüber Beschichtungsverfahren aus wässrigen Lösungen, z. B. mit Wasserglas, den Vorteil, dass keine zusätzliche Vorbehandlung zur Aktivierung bzw.

25

Entfettung des mit Mahlhilfsmitteln belegten Basis-Pigments nötig ist und die erhaltene Schicht nicht durch weitere Ionen, wie z. B. Chloride oder Sulfate, kontaminiert werden kann. Zudem bietet eine so erhaltene Schicht, da sie aus monomeren Vorstufen erhalten wurde, den Vorteil einer besonders gleichmäßigen, dichten und somit hochwertigen optisch nicht wahrnehmbaren Schicht, die zudem auch aus gesundheitlichen und hygienischen Gesichtspunkten, wie sie insbesondere für die kosmetische Anwendung relevant sind, unbedenklich ist.

- 10 Ein derart ausgestaltetes Metallpigment weist keine oder eine deutlich verringerte Agglomerations- oder Flokkulationstendenz gegenüber einem nicht beschichteten oder im wässrigen System beschichteten Metallpigment auf. Die optischen Eigenschaften werden durch die umgebende Schicht nicht oder nicht wesentlich beeinflusst. Dies gilt entsprechend für die
- 15 haptischen Eigenschaften.

Vorzugsweise ist die Schicht mit einem Bindemittel eines kosmetischen Präparats verträglich.

- 20 Die Schicht kann einerseits ein anorganisches Material enthalten oder hieraus bestehen, wobei dieses vorzugsweise ausgewählt wird aus der Gruppe Siliziumoxid, Titanoxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Ceroxid und Chromoxid sowie Mischungen hieraus.
- 25 Andererseits beziehungsweise alternativ kann die Schicht organisches Material enthalten oder hieraus bestehen, welches günstigerweise ausgewählt wird aus der Gruppe Polyacrylate, Silicone, Polyolefine, Polystyrol, Polyester, Celluloseester, Polyamide, phosphororganische Substanzen, organisch modifizierte Silane, organisch modifizierte Titanate, organisch

modifizierte Zirkonate sowie Mischungen hieraus.

Die Dicke der Schicht kann zwischen 5 und 500 nm, insbesondere zwischen 20 und 50 nm liegen.

5

Der metallische Kern besteht vorzugsweise aus Kupfer, Zink, Aluminium, Titan, Silber oder Gold oder aus Legierungen der genannten Elemente.

- Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass der metallische Kern aus
- 10 Aluminium besteht, die Korngröße $100 \% < 75 \mu\text{m}$ und $95 \% < 45 \mu\text{m}$ ist und der Gehalt an Quecksilber $\leq 1 \text{ ppm}$, an Arsen $\leq 3 \text{ ppm}$, an Blei $\leq 20 \text{ ppm}$ und der Al-Gehalt $\geq 99 \%$ beträgt.

- Es kann vorgesehen sein, dass der metallische Kern aus Aluminium
- 15 besteht, der Gehalt an Quecksilber $\leq 1 \text{ ppm}$, Arsen $\leq 3 \text{ ppm}$, Blei $\leq 10 \text{ ppm}$, Cadmium $\leq 1 \text{ ppm}$, Schwermetalle (als Blei) $\leq 40 \text{ ppm}$, Trocknungsverlust bei $105^\circ\text{C} \leq 0,5 \%$, sowie der Al-Gehalt $\geq 99 \%$ beträgt.

- 20 Ein Bronzepigment kann sich im Rahmen der Erfindung dadurch auszeichnen, dass der metallische Kern einen Gehalt an Kupfer von 70 bis 95 %, einen Gehalt an Zink $\leq 30 \%$ und einen Gehalt an Aluminium und Zinn von jeweils $\leq 0,5 \%$ enthält sowie der Gehalt an Cadmium $\leq 15 \text{ ppm}$, an Blei $\leq 20 \text{ ppm}$, an Arsen $\leq 3 \text{ ppm}$ und an Quecksilber $\leq 1 \text{ ppm}$ beträgt,
- 25 sowie die Korngröße zu $95 \% < 45 \mu\text{m}$ ist.

Bei einem Kupferpigment ist vorzugsweise vorgesehen, dass der metallische Kern einen Gehalt an Kupfer $\geq 95 \%$ aufweist sowie der Gehalt an

- 6 -

Cadmium ≤ 15 ppm, an Blei ≤ 20 ppm, an Arsen ≤ 3 ppm und an Quecksilber ≤ 1 ppm beträgt, sowie die Korngröße zu 95 % $< 45 \mu\text{m}$ ist.

Mit Vorteil ist die Zusammensetzung so, dass der metallische Kern aus Silber besteht, der Gehalt an Quecksilber ≤ 1 ppm, Arsen ≤ 5 ppm, Blei ≤ 10 ppm, sowie der Gehalt an Silber $\geq 99,9$ % beträgt, oder der metallische Kern aus Silber besteht und der Gehalt an Silber $\geq 99,5$ % beträgt, oder der metallische Kern aus Gold besteht, der Gehalt an Silber ≤ 7 %, Kupfer ≤ 4 %, sowie der Gehalt an Gold ≥ 90 % beträgt.

10

Es kann günstigerweise eine Schicht derart vorgesehen sein, dass das Gewichtsverhältnis von Beschichtung zu metallischem Kern zwischen 1 und 0,001 liegt.

15 Ein erfindungsgemäßes Pigment kann sich weiterhin dadurch auszeichnen, dass der metallische Kern mittels eines pflanzlichen Schmiermittels, insbesondere pflanzlicher Ölsäure oder Stearinsäure, vermahlen ist und vorzugsweise plättchenförmig mit einem Durchmesser von 1 bis $100 \mu\text{m}$ und einer mittleren Dicke von 0,05 bis $2 \mu\text{m}$ ausgebildet ist.

20

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Pigments, welches sich dadurch auszeichnet, dass die metallischen Substratteilchen ohne zusätzliche Vorbehandlung in einem Sol-Gel-Prozess in alkoholisch-wässriger Lösung durch Hydrolyse und Kondensation organischer Metalloxid-Vorstufen und ggf. unter Verwendung geeigneter Katalysatoren beschichtet werden.

25

- 7 -

Die Erfindung richtet sich auch auf ein kosmetisches Präparat enthaltend ein vorstehend charakterisiertes Pigment.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von zwei Beispielen zur Herstellung erfindungsgemäßer Metalleffektpigmente näher beschrieben:

Beispiel 1:

In einem mit Rückflusskühler und Rührapparat versehenen 1-Liter-Rundkolben werden 100 g eines mit pflanzlicher Stearinsäure vermahlenden Goldbronzepigmentes (mittlerer Teilchendurchmesser ca. 17 µm) in 500 ml Ethanol dispergiert, die Mischung wird auf 50° C erwärmt und mit 4,5 g einer 15 %-igen wässrigen Lösung von DMEA versetzt. Innerhalb von 8 Stunden wird dann eine Lösung von 17,3 g Tetraethoxysilan in 52 g Ethanol zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird langsam abgekühlt und weitere 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das mit SiO₂ beschichtete Goldbronzepigment wird durch Filtration abgetrennt, mit 200 ml Ethanol nachgewaschen und bei 80 °C im Vakuum-trockenschrank getrocknet.

20

Das erhaltene Produkt hat einen SiO₂-Gehalt von 4,7 % und zeigt nach der Applikation in einem Nitrocellulose-Lack eine dem eingesetzten Ausgangsmaterial vergleichbare Optik mit hohem metallischem Glanz.

25

Beispiel 2:

In einem mit Rückflusskühler und Rührapparat versehenen 1-Liter-Rundkolben werden 75 g eines mit pflanzlicher Ölsäure vermahlenen Aluminiumpigmentes (mittlerer Teilchendurchmesser ca. 23 μm) in 600 ml

5 Butylglykol dispergiert, die Mischung wird auf 95 °C erwärmt und mit 50 g einer 5 %-igen wässrigen Lösung von DMEA versetzt. Innerhalb von 12 Stunden wird dann eine Lösung von 24,7 g Tetraethoxysilan in 24,7 g Butylglykol zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird langsam abgekühlt und weitere 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

10

Das mit SiO_2 beschichtete Aluminiumpigment wird durch Filtration abgetrennt, zwei mal mit je 200 ml Ethanol nachgewaschen und bei 100° C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

15 Das erhaltene Produkt hat einen SiO_2 -Gehalt von 8,8 % und zeigt nach der Applikation in einem Nitrocellulose-Lack eine dem eingesetzten Ausgangsmaterial vergleichbare Optik mit hohem metallischem Glanz.

Nachfolgend werden zur besseren Veranschaulichung der Erfindung zwei

20 Ausführungsbeispiele für kosmetische Präparate enthaltend erfindungsgemäße Pigmente beschrieben:

Beispiel 1:**Cremiges Augendekorationspräparat**

25	Produktbezeichnung	Gew.-%
	Isopropylmyristat	23
	Magnesiumstearat	2
	Mineralöl	25
	Bienenwachs	40
30	SiO_2 -beschichtetes Goldbronzepigment (mittlere Partikelgröße: 35 μm)	10

Die Fettmasse wird auf ca. 110° C erhitzt. Anschließend lässt man die Schmelze erkalten. Zu 2 g der Schmelze wird Pigment zugewogen. Es erfolgt dann ein erneutes vorsichtiges Schmelzen und Verrühren. Die so
5 gewonnene nicht zu heiße Masse wird in eine Form gegossen.

Beispiel 2:**Rougepuder**

	Produktbezeichnung	Gew.-%
10	Talcum	33
	Kartoffelstärke	20
	Magnesiumstearat	8
	Calciumcarbonat	4
	SiO ₂ -beschichtetes Goldbronzepigment	19
15	(mittlere Partikelgröße: 17 µm)	
	SiO ₂ -beschichtetes Kupferpigment	16
	(mittlere Partikelgröße: 17 µm)	

Die Bestandteile werden gemischt und homogenisiert. Die Mischung wird
20 bei 40 bar komprimiert und geformt.

Patentansprüche

1. Metallpigment für ein kosmetisches Präparat, wie Lippenstift, Nagel-
5 lack, Lidschatten, Haarfärbemittel, Mascara-Flüssigkeit, Puder, Eye-
liner, Rouge, Haut-/Haarpflegemittel, Parfum, Eau de Toilette, Lotions
oder dergleichen, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein metallisches
Substrat eine im Sol-Gel-Verfahren hergestellte, eine Barrierewirkung
gegenüber Schweiß und Speichel aufweisende, einen direkten Kontakt
10 zwischen Haut und metallischem Substrat unterbindende, das Substrat
umschließende Schicht aufweist.
2. Metallpigment nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die
Schicht mit einem Bindemittel oder Träger des kosmetischen Präparats
15 verträglich ist.
3. Metallpigment nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Schicht anorganisches Material enthält oder hieraus besteht.
- 20 4. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**,
dass das anorganische Material aus der Gruppe Siliziumoxid, Titan-
oxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Ceroxid und Chromoxid oder ent-
sprechenden Hydraten sowie Mischungen hieraus ausgewählt wird.
- 25 5. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**,
dass die Beschichtung organisches Material enthält oder hieraus
besteht.

6. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Material Polyacrylate, Silicone, Polyolefine, Polystyrole, Polyester, Celluloseester, Polyamide, phosphororganische Substanzen, organisch modifizierte Silane, organisch modifizierte Titanate, organisch modifizierte Zirkonate sowie Mischungen hieraus enthält.
7. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die Schichtdicke der Umkapselung 5 bis 500 nm beträgt.
8. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Kern aus Kupfer, Zink, Aluminium, Titan, Silber oder Gold oder Legierungen aus den genannten Elementen besteht.
9. Pigment enthaltend Aluminium nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Kern aus Aluminium besteht, die Korngröße $100 \% < 75 \mu\text{m}$ und $95 \% < 45 \mu\text{m}$ ist und der Gehalt an Quecksilber $\leq 1 \text{ ppm}$, Arsen $\leq 3 \text{ ppm}$, Blei $\leq 20 \text{ ppm}$, sowie der Al-Gehalt $\geq 99 \%$ beträgt.
10. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der metallische Kern aus Aluminium besteht, der Gehalt an Quecksilber $\leq 1 \text{ ppm}$, Arsen $\leq 3 \text{ ppm}$, Blei $\leq 10 \text{ ppm}$, Cadmium $\leq 1 \text{ ppm}$, Schwermetalle (als Blei) $\leq 40 \text{ ppm}$, Trocknungsverlust bei $105^\circ \text{C} \leq 0,5 \%$, sowie der Al-Gehalt $\geq 99 \%$ beträgt.

11. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Form eines Bronzepigments, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern einen Gehalt an Kupfer von 70 bis 95 %, einen Gehalt an Zink ≤ 30 % und einen Gehalt an Aluminium und Zinn jeweils $\leq 0,5$ % enthält sowie
5 der Gehalt an Cadmium ≤ 15 ppm, an Blei ≤ 20 ppm, an Arsen ≤ 3 ppm und an Quecksilber ≤ 1 ppm beträgt, sowie die Korngröße zu 95 % $< 45 \mu\text{m}$ ist.
12. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Form eines Kupferpigments, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern einen
10 Gehalt an Kupfer ≥ 95 % aufweist sowie der Gehalt an Cadmium ≤ 15 ppm, an Blei ≤ 20 ppm, an Arsen ≤ 3 ppm und an Quecksilber ≤ 1 ppm beträgt, sowie die Korngröße zu 95 % $< 45 \mu\text{m}$ ist.
13. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern aus Silber besteht, der Gehalt an Quecksilber ≤ 1 ppm, Arsen ≤ 5 ppm, Blei ≤ 10 ppm, sowie der Gehalt
15 an Silber $\geq 99,9$ % beträgt.
14. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern aus Silber besteht und der Gehalt an Silber $\geq 99,5$ % beträgt.
- 20 15. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern aus Gold besteht, der Gehalt an Silber ≤ 7 %, Kupfer ≤ 4 %, sowie der Gehalt an Gold ≥ 90 % beträgt.
- 25

- 13 -

16. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pigment mit einer Beschichtung versehen ist, wobei das Gewichtsverhältnis von Beschichtung zu metallischem Kern zwischen 1 und 0,001 liegt.
- 5
17. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass das metallische Substrat ein durch Vermahlung mit Schmiermitteln pflanzlichen Ursprungs hergestelltes Metallpigment ist.
- 10
18. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern plättchenförmig mit einem Durchmesser von 1 bis 100 μm und einer mittleren Dicke von 0,05 bis 2 μm ausgebildet ist.
- 15
19. Verfahren zur Herstellung eines Pigments nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die metallischen Substratteilchen ohne zusätzliche Vorbehandlung in einem Sol-Gel-Prozess in alkoholisch-wässriger Lösung durch Hydrolyse und Kondensation organischer Metalloxid-Vorstufen und gegebenenfalls unter
- 20
- Verwendung geeigneter Katalysatoren beschichtet werden.
20. Kosmetisches Präparat enthaltend ein Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)